

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055457

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-164538

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 31.05.2001

(72)Inventor : BRAINARD ROBERT L
SZMANDA CHARLES R

(30)Priority

Priority number : 2000 208458 Priority date : 31.05.2000 Priority country : US

(54) PHOTORESIST FOR IMAGING WITH HIGH ENERGY RADIATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist capable of exhibiting so enhanced sensitivity and resolution that it is useful for imaging with a high energy radiation source such as EUV (extreme-ultraviolet radiation), electron beams, ion beams or X-rays.

SOLUTION: The photoresist preferably contains a photo-acid generating compound at a higher concentration as compared with another resist compound. A chemical amplification positive type photoresist which exhibits enhanced photo-acid generating efficiency in exposure with high energy light may be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55457

(P 2 0 0 2 - 5 5 4 5 7 A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数40 O L 外国語出願 (全42頁)

(21) 出願番号 特願2001-164538 (P 2001-164538)

(22) 出願日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)

(31) 優先権主張番号 60 / 2 0 8 4 5 8

(32) 優先日 平成12年5月31日 (2000. 5. 31)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L. L.
. C.
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455
455 Forest Street, Ma
rlborough, MA 01752 U.
S. A

(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー放射線でのイメージング用フォトレジスト

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 EUV、電子ビーム、イオンビーム及びX線放射等の高エネルギー放射線源でのイメージングに有用な向上した感受性及び解像度を発揮することができるフォトレジストの提供。

【解決手段】 本発明の好ましいレジストは、主として他のレジスト化合物と比較して高濃度のフォト酸発生化合物を有する。更なる態様においては、高エネルギー露光に際して向上したフォト酸発生効率を発揮する化学増幅ボジ型フォトレジストが用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 基体に化学増幅ボジ型フォトレジスト組成物のコーティング層を適用し、そのフォトレジスト組成物は樹脂及び 1 以上のフォト酸発生剤化合物を含み、そこで 1 以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 5 重量パーセントの濃度で存在し；

(b) 約 1 6 0 n m 未満の波長を有する放射線、又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でフォトレジストコーティング層を露光する：ことを含む基体にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項 2】 (a) 基体に化学増幅ボジ型フォトレジスト組成物のコーティング層を適用し、そのフォトレジスト組成物はフェノール樹脂及び 1 以上のフォト酸発生剤化合物を含み、その樹脂は少なくとも三つの別個の繰返し単位を含むものであり；

(b) 約 1 6 0 n m 未満の波長を有する放射線、又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でフォトレジストコーティング層を露光する：ことを含む基体にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項 3】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 5 重量パーセントの濃度で存在する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 フォトレジストコーティング層が、EUV 放射線で露光される請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】 フォトレジストコーティング層が、電子ビーム又はイオンビーム放射線で露光される請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】 フォトレジストコーティング層が、X 線放射線で露光される請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 6 重量パーセントの濃度で存在する請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 8、9 又は 1 0 重量パーセントの濃度で存在する請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約 1 2 重量パーセントまでの濃度で存在する請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 0】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約 1 0 から約 1 5 重量パーセントの濃度で存在する請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 1】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、イオ

ン性化合物である請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 2】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、非イオン性化合物である請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 3】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、オニウム化合物、イミドスルホネート化合物、N - スルホニルオキシイミド化合物、スルホネートエステル化合物、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物及び／又はハロゲン化非イオン性化合物又はこれらの混合物である請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 4】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりハロアルキルスルホン酸を生成する請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 5】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりペルフルオロスルホン酸を生成する請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 6】 樹脂が、フェノール単位を含有するポリマーを含む請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 7】 樹脂が、フェノール単位及びフォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 8】 樹脂が、1) フェノール単位、2) フェニル単位及び 3) フォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 9】 樹脂が、アセタール、ケタール又はオルトエステル基を含有するポリマーを含む請求項 1 乃至 1 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 2 0】 樹脂及び 1 以上のフォト酸発生剤化合物を含む化学増幅フォトレジスト組成物であって、1 以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 5 重量%又はそれより大の濃度で存在し、且つフォトレジストは 1 0 0 n m 未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でイメージ可能である組成物。

【請求項 2 1】 基体への化学増幅ボジ型フォトレジスト組成物であって、そのフォトレジスト組成物は、フェノール樹脂及び 1 以上のフォト酸発生剤化合物を含み、その樹脂は少なくとも三つの別個の繰返し単位を含み、フォトレジストコーティング層は、約 1 6 0 n m 未満の波長の放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線での露光に際し、ディルC - パラメーターで測定したフォト酸発生効率が、単にフェノール単位及びアクリレート繰返し単位のみを含有するポリマーに対して向上されている、組成物。

【請求項 2 2】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、少なくとも約 5 重量パーセントの濃度で存在する請求項 2 1 に記載のフォトレジスト。

10

20

30

40

50

【請求項 2 3】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 8 重量パーセントの濃度で存在する請求項 2 0 又は 2 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 2 4】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 1 0 重量パーセントの濃度で存在する請求項 2 0 又は 2 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 2 5】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約 1 2 10 重量パーセントを超えない濃度で存在する請求項 2 0 又は 2 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 2 6】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして約 1 0 から約 1 5 重量パーセントの濃度で存在する請求項 2 0 又は 2 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 2 7】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、イオン性化合物である請求項 2 0 乃至 2 6 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 2 8】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、非イオン性化合物である請求項 2 0 乃至 2 7 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。 20

【請求項 2 9】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、オニウム化合物、イミドスルホネート化合物、N - スルホニルオキシイミド化合物、スルホネートエステル化合物、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物及び／又はハロゲン化非イオン性化合物又はこれらの混合物である請求項 2 0 乃至 2 6 のいずれか一つに記載のフォトレジスト方法。

【請求項 3 0】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりハロアルキルスルホン酸を生成する請求項 2 0 乃至 2 9 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。 30

【請求項 3 1】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、活性化放射線での露光によりペルフルオロスルホン酸を生成する請求項 2 0 乃至 2 9 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 3 2】 樹脂が、フェノール単位を含有するポリマーを含む請求項 2 0 乃至 3 1 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 3 3】 樹脂が、フェノール単位及びフォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項 2 0 乃至 3 1 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 3 4】 樹脂が、1) フェノール単位、2) フェニル単位及び 3) フォト酸レイビアルキルアクリレート単位を含有するポリマーを含む請求項 2 0 乃至 3 1 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 3 5】 樹脂が、アセタール、ケタール又はオルトエステル基を含有するポリマーを含む請求項 2 0 乃至 50

3 4 のいずれか一つに記載のフォトレジスト。

【請求項 3 6】 樹脂及び 1 以上のフォト酸発生剤化合物を含むネガティブフォトレジスト組成物であって、1 以上のフォト酸発生剤化合物がフォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 5 重量%の濃度で存在し、且つフォトレジストは約 1 6 0 n m 未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線でイメージ可能である、組成物。

【請求項 3 7】 1 以上のフォト酸発生剤化合物が、フォトレジスト組成物の全固形分の重量を基準にして少なくとも約 6、7、8、9、10、11 又は 12 重量パーセントの濃度で存在する請求項 3 6 に記載のフォトレジスト。

【請求項 3 8】 請求項 2 0 乃至 3 7 のいずれか一つのフォトレジスト組成物を被覆させた基体を含む製品。

【請求項 3 9】 基体が、マイクロエレクトロニックウェーハ基体である請求項 3 8 に記載の製品。

【請求項 4 0】 フォトリソコートリングが、約 1 6 0 n m 未満の波長を有する放射線又は電子ビーム又はイオンビーム放射線で画像化されている請求項 3 8 又は 3 9 に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】 本発明は、EUV、電子ビーム、イオンビームおよびX線放射線などの高エネルギー放射線源でのイメージングに有用なフォトレジストに関する。本発明のレジストは、斯かる高エネルギーイメージングに際し向上した感受性及び解像度を発揮することができる。本発明の好ましいレジストは、他のレジスト化合物と比較して高濃度のフォト酸発生剤化合物を有するものとして特徴付けられる。

【0 0 0 2】 フォトリソコートリングは、イメージを基体に転写させるための感光性フィルムである。それらは、ネガ型又はポジ型イメージを形成する。基体にフォトレジストを塗布した後で、コートリングがパターン化されたフォトマスクを通して紫外線等の活性化エネルギー源で露光され、フォトレジストコートリングにおいて潜像を形成する。フォトマスクは、下層をなす基体に転移が望まれるイメージを画定する活性化放射線に対し、不透過な及び透過性の領域を有する。レリーフイメージは、レジストコートリングにおいて潜像パターンを現像することにより提供される。フォトレジストの使用は、例えば、デフォレスト著、「フォトレジスト材料と方法」、マグローヒルブックカンパニー、ニューヨーク (1 9 7 5) 及びモロウ著、「半導体リソグラフィ、原理、実施及び材料」、プレナムプレス、ニューヨーク (1 9 8 8) に一般的に記載されている。

【0 0 0 3】 公知のフォトレジストは、多くの既存の商業的用途に十分な解像度と大きさを有する形状を提供することができる。しかしながら、他の多くの用途について、サブミクロン次元の高度に解像されたイメージを提

供することができる新しいフォトレジストの必要性が存在する。エレクトロニクス工業は、常に絶えずより小型化された次元の回路パターンを創造するという、例えば、より大きな回路密度及び向上したデバイス性能を提供する手段を求めている。

【0004】結果的に、ますますより短い波長の放射線でフォトイメージされ得るフォトレジストに対する関心が増加した。例えば、(ArF露光器によって提供される) 193 nmでの露光は、約0.2ミクロン以下の幅を持つレジストライン及びスペースのような小さな形状の非常に改善された解像度を提供することができる。

【0005】より短い波長(より高いエネルギー)の放射線でさえ、むしろより小さな解像されたレジストイメージを形成する可能性を提供する。例えば、EUV(極紫外線)、電子ビーム、イオンビーム及びX線放射線での露光は、極めて小さな、高度に解像されたレジストイメージを形成する可能性を提供し、次により高い回路密度及び向上した性能のマイクロエレクトロニックデバイスの製造を可能にすることができる。

【0006】しかしながら、現在のレジスト組成物は、典型的にはそのような高エネルギー露光に好適ではない、即ち、これらの現在のレジスト材は、EUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線の高エネルギー源の露光に際し許容可能なリトグラフィック性能を提供しない。

【0007】従って、よく解像された、小さなディメンジョンの形状のものを提供することができるフォトレジスト組成物を有することは望ましいことである。特に、EUV、電子ビーム、イオンビーム及びX線等の高エネルギー放射線で有効にイメージされ得るフォトレジスト組成物を有することは望ましい。

【0008】我々は、EUV、電子ビーム及び/又はX線をはじめとする高エネルギー放射線で有効にイメージされ得る新規なフォトレジスト組成物を見出した。

【0009】第一の態様において、本発明のフォトレジストは、レジストの全ての他の固体成分(即ち、溶媒キャリアーを除く全ての成分)の濃度と比較して高濃度の1以上のフォト酸発生化合物を有するものとして特徴付けられることができる。

【0010】我々は、驚くべきことに、有意に増加した濃度のフォト酸発生化合物が高エネルギー放射線、例えば、約160 nmより短い波長又はより典型的には約100 nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線での露光により作られるレジストイメージの解像度を、非常に向上することができることを見出した。

【0011】例えば、我々は、レジスト組成物の全固形成分の重量を基準として約5重量パーセントより大のPAG濃度、より好ましくは、レジスト組成物の全固形成分の重量を基準として少なくとも約6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14又は15重量パーセントのPA

G濃度を有するレジストが、EUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線等の高放射線エネルギーでイメージされることができ、ラインエッジ粗さの減少した形状をはじめとする、劇的に解像度の向上されたレジスト形状を与えることを見出した。特に、好ましい本発明のレジストは、レジスト組成物の全固形成分の重量を基準にして約8から12重量パーセントのPAG濃度を有する。

【0012】193 nm又は248 nm等のより低いエネルギー露光においては、斯かる高いPAG濃度は、過剰のPAG吸収につながり、それ故、受け入れられない。従って、本発明に基づく高いPAG濃度の使用は、慣用の実施からの直感に反しており、明らかに予期せぬ結果を提供する。

【0013】本発明の更なる態様においては、化学増幅ポジ型フォトレジストは、フェノール単位及びアルキルアクリレート単位の繰返し単位からなる、デブロッキング樹脂を含むいままでのレジストのような従前の共重合レジストに比較して、高エネルギー露光に際し向上したフォト酸発生効率(photoacid generating efficiency)を発揮するものが提供される。斯かる向上したフォト酸発生効率を付与するのに好ましい樹脂は、フェノール繰返し単位を含むターポリマー(即ち、三つの別個の繰返し単位)又は他のより高次(4以上の別個の繰返し単位)のポリマーであり、好ましくは次の3種の繰返し単位:i)フェノール単位、ii)ヒドロキシ環状置換基を含まないフェニル単位及びiii)フォト酸レイビル(photoacid labile)単位、特にt-ブチルアクリレートのような(アルキルメタクリレートを含む)アルキルアクリレートを含むものである。

【0014】我々は、斯かるフェノールターポリマー又は他のより高次の樹脂等を含むレジストは、高エネルギー放射線、例えば、約160 nmより短い波長又はより典型的には約100 nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線での露光に際し、より鋭敏(増加したフォト酸発生効率)であることができることを意外にも見出した。

【0015】斯かるレジストのフォト酸発生効率の増加は、248 nmイメージング放射線等のより低いエネルギー放射線を使用して達成されるフォト酸発生と比較して劇的であり得る。このような酸発生効率は種々の方法、例えば、ディルC-パラメーター(Dill C-Parameter)塩基滴定法又は蛍光吸収法等により決定され得る。

【0016】ここで使用されているように、ディルC-パラメーターは、照射線量の関数として、フォトレジスト中でフォト酸が発生する速度の尺度である一次速度定数を意味する。ディルC-パラメーターは、複数のレジスト、例えば、PAGに関し0から10モル%の塩基を

含む以外は同一である3から6種のレジストを調製することにより測定されることができる。現像後レジストを除去するのに必要とされるエネルギー (E_0) が、次に測定される。除去エネルギーに対する塩基濃度のプロットは、直線となる。その直線の勾配は、照射線量の逆数としての単位で、ディルC - パラメーター (例えば、 cm^2/mJ 又は cm^2/uC) を提供する。

【0017】本発明は、また、両態様を統合したレジスト、即ち、高いPAG相対濃度及びフォト酸発生効率向上フェノールターポリマー又は他のより高次のポリマーを含むレジストを含む。そのようなレジスト系は、高エネルギー放射線、例えば、約160nmより短い波長又はより典型的には約100nmより短い波長の放射線、又はEUV、電子ビーム、イオンビーム又はX線のような他の高エネルギーの放射線でのイメージ様野の露光により、特に良好なリトグラフィック結果を提供した。

【0018】一般に本発明のフォトレジストは、樹脂成分及び1以上のフォト酸発生化合物 (PAG) を含む。

【0019】広範囲の種類のフォト酸発生化合物が、本発明のフォトレジストに使用されることができ、フォト酸発生化合物にはオニウム塩、特にスルホニウム及びヨードニウム化合物のようなイオン性PAG、並びにイミドスルホネート、N - スルホニルオキシイミド、スルホネートエステル、ニトロベンジル化合物、ジスルホン化合物、ハロゲン化非イオン性化合物等の非イオン性PAG化合物が含まれる。特に本発明のレジストに使用される好ましいPAGは、光活性化によりハロC₁ ~ C₁。アルキルスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、好ましくはフルオロC₁ ~ C₁。アルキルスルホン酸、より更に好ましくはトリフリック酸 (triflic acid) 等のパーフルオロC₁ ~ C₁。アルキルスルホン酸を発生する。

【0020】本発明の好ましいレジストは、化学増幅ポジ型レジストであり、特に、水性現像液中でレジストのコーティング層の露光領域を非露光領域よりも、より水溶性にする1以上の組成物成分の酸レイビルのフォト酸により促進されたデプロテクション反応を行うポジ型レジストが好ましい。エステルのカルボキシ酸素に共有結合した、第三級非環状アルキル炭素又は第三級脂環式炭素を含むエステル基は、本発明のフォトレジストに採用される樹脂の一般に好ましいフォト酸レイビル基である。

【0021】詳述したように、本発明の特に好ましいポジ型フォトレジストは、ここで開示されるように高濃度でPAGを含み、フェノール単位を含む樹脂を含む。

【0022】特に本発明のレジストに使用する好ましい樹脂としては、特に248nmにおけるイメージングに好適な、化学増幅ポジ型レジストを提供することができる、酸レイビル基を含有するフェノール樹脂があげられる。この種の特別に好ましい樹脂としては、ビニルフェ

ノール及びアルキルアクリレートの重合単位を含有するポリマーが含まれ、そこで重合されたアルキルアクリレート単位は、フォト酸の存在下でデブロッキング反応を行うことができるものである。フォト酸により誘起されるデブロッキング反応を行うことができるアルキルアクリレートの例としては、例えば、ここで参照として導入される米国特許第6,042,997号及び第5,492,793号においてのポリマーのような、フォト酸による誘導反応を行うことができる、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート及び他の非環状アルキル及び脂環式アクリレートが含まれる。

【0023】上記のように、本発明のレジストにおいて使用するのに特に好ましいものはフェノール/アクリレート樹脂であり、ビニルフェノール; 任意に置換されたビニルフェニル (たとえばスチレン) であって環置換されたヒドロキシ基またはカルボキシ基を有しないもの; 上記のデブロッキング基、すなわち *t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート及び他の非環状アルキル及び脂環式アクリレートのような、アルキルアクリレート; の重合された単位を含むターポリマーまたはより高次のポリマーである。そのようなポリマーは、米国特許第6,042,997号に開示され、該特許は本明細書の一部として参照される。本発明のレジストに使用されるより更に好ましい樹脂は、フォト酸と反応するであろうアセタール、ケタール及び/又はオルトエステル部位を含む繰り返し単位を含有し、好ましくは、フェニル又はフェノール基等の芳香族繰り返し単位を任意に更に含むものである。

【0024】一般に本発明のポジ型レジストに使用される最も好ましい樹脂は、ビニルフェノール、スチレン及び *t*-ブチルアクリレート又は *t*-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートの重合によって提供されるポリマーのような、フェノール単位; フェニル単位 (ヒドロキシ置換基は無い); フォト酸レイビルアルキルアクリレート (メタクリレートを含む) 単位を含有するターポリマーである。これらの単位の好ましいモル比は、約55から約80モルパーセントのフェノール単位、約10から約30モルパーセントフェニル単位、及び約10から40モルパーセントのアルキルアクリレート単位; より好ましくは約60から約75モルパーセントのフェノール単位、約15から25モルパーセントのフェニル単位、及び約15から25モルパーセントのアルキルアクリレート単位を含むものである。

【0025】本発明は、また、ネガ型レジスト、特に化学増幅ネガ型フォトレジスト、即ち、非露光領域より露光された領域のレジストのコーティング層をより現像液に溶けにくくするような、フォト酸により促進された架

10

20

30

40

50

橋反応を行うネガ型レジスト組成物を含む。これらのレジストは、また、上記したような高濃度でPAGを含む。

【0026】本発明のレジストには、PAG化合物単独、又は別個のPAGの混合物、典型的には2又は3の異なるPAGの混合物、より典型的には全部で2個の別個のPAGよりなる混合物が含まれることができる。斯かるPAG混合物を含むフォトレジストは、さらに向上したリトグラフィック性能を発揮する能力を有する。

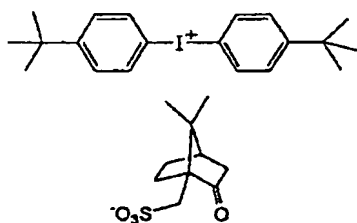
【0027】本発明は、また、本発明のフォトレジストのレリーフイメージを形成する方法であって、0.2ミクロン以下、又は0.1ミクロン以下の大きさのような、4分の1ミクロン以下の大きさの高度に解像されたパターン化されたフォトレジストイメージ（例えば、本質的に垂直のサイドウォールを有するパターン化されたライン）を形成する方法を含むものである。

【0028】本発明は、更にその上に被覆された本発明のフォトレジスト及びレリーフイメージを有するマイクロエレクトロニックウェーハ又はフラットパネルディスプレイ基体を含む製品を提供する。本発明の他の態様は、下記に示される。

【0029】上記のように、本発明のレジストは、多様な種類のPAGを含有することができる。本発明の第一の態様においては、1以上のPAGはここで開示されたように比較的高濃度で存在する。

【0030】オニウム塩は、一般に本発明に従った使用に好ましいPAGである。好適なオニウム塩の例として

1



【0035】このような化合物は、上記PAG1の合成が詳述されているヨーロッパ特許出願96118111.2号（公開番号第0783136号）に記載されているようにして調製されることができる。

【0036】上述したカンファースルホネート基以外のアニオンと錯体化された上記二つのヨードニウム化合物1及び2も又好適である。特に、好ましいアニオンには式 RSO_3^- であるものが含まれ、ここでRはアダマンタン、アルキル（例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル）及びパーフルオロ（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル）、特にペルフルオロオクタンズルホネート及びペルフルオロノンスルホネート等のペルフルオロ対アニオンである。

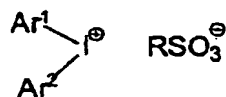
【0037】スルホニウム塩は、特に本発明のレジスト用に好適なイオン性フォト酸発生剤であり、たとえば次

は、例えば、ハロニウム塩、第四級アンモニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩及びスルホキシニウム塩又はセレンニウム塩が含まれる。オニウム塩は米国特許第4,442,197号；4,603,101号；及び4,624,912号等の文献に記載されている。

【0031】一般に好ましいオニウム塩としては、ヨーロッパ出願0708368A1号に記載されたようなヨードニウム塩フォト酸発生剤があげられる。斯かる塩には、次式で表されるものが含まれる：

【0032】

【化1】



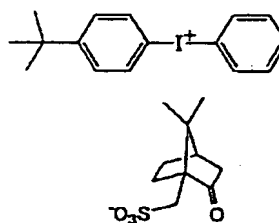
【0033】ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に置換した又は非置換アリール基を表す。アリール基の好ましい例としては、フェニル又はナフチルのような $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ 単環式又は縮合環アリール基が含まれる。

アリール基についての置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が含まれる。

【0034】

【化2】

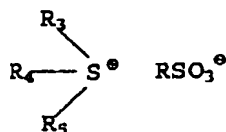
2



式の化合物である：

【0038】

【化3】



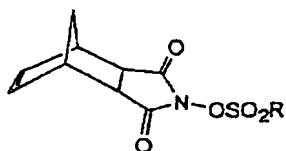
【0039】ここで、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に置換又は非置換アルキル基又はフェニル等のアリール基である。上記式のそれぞれに関して、置換又は非置換アルキル基及びアリール基の好ましい例としては、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基及びそれらの置換誘導体である。アルキル基についての置換基

11

の好ましい例としては、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、及びハロゲン原子が含まれる。アリール基についての置換基の好ましい例としては、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基及び $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ基が含まれる。 R^3 、 R^4 及び R^5 の内の二つは、その単結合又は置換基を介して互いに結合することができる。

【0040】本発明のレジストに使用される追加の好ましいフォト酸発生剤には、次式の化合物のようなイミドスルホネートが含まれる：

【化4】

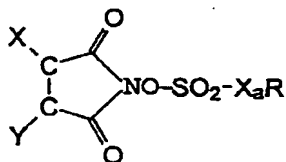


【0041】ここで、Rは、カンファー、アダマンタン、アルキル（例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル）及びベルフルオロ（ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル）等のベルフルオロアルキル、特に、ベルフルオロオクタンスルホネート及びベルフルオロノナンスルホネート等のベルフルオロ基である。特に好ましいPAGとしては、N-〔（ベルフルオロオクタンスルホニル）オキシ〕-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド及びN-〔（トリフルオロメチルスルホニル）オキシ〕-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドが含まれる。

【0042】N-スルホニルオキシイミドフォト酸発生剤もまた、本発明のレジスト組成物における使用に適しており、次式の化合物等の国際出願WO94/10608号で開示されたN-スルホニルオキシイミドを含んでいる：

【0043】

【化5】



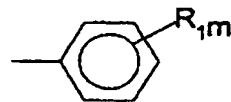
【0044】ここで、炭素原子は単一、二重又は芳香族結合を有する2炭素構造を形成し、又は代替的に、それらは3炭素構造を形成する、このとき、その環は、5員環の代わりに6員環になる； XaR は、 $-C_nH_{2n+1}$ 、ここで $n=1$ から8、 $-C_nF_{2n+1}$ 、ここで $n=1$ から8、カンファー置換基、-2-(9,10-ジエトキシアントラセン)、 $-(CH_2)_n-Z$ 又は $-(CF_2)_n-Z$ 、ここで、 $n=1$ から4及びここで、Zは、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、カンファー置換基、

12

2-(9,10-ジエトキシアントラセン、又はフェニル等のアリールである；X及びYは、(1) 1以上のヘテロ原子を含有することができる単環式又は多環式環を形成する、又は(2) 縮合芳香族環又は(3) 独立して水素、アルキル又はアリール、又は(4) 別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合され得る、又は(5) ポリマー鎖又は骨格に結合され得る、又は次式を形成する、

【0045】

【化6】

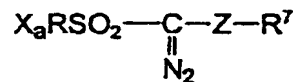


【0046】ここで、 R_1 は、H、アセチル、アセトアミド、1から4の炭素を有するアルキル ($m=1$ から3)、 NO_2 ($m=1$ から2)、F ($m=1$ から5)、Cl ($m=1$ から2)、 CF_3 ($m=1$ から2) 及び OCH_3 ($m=1$ から2)、及びそれらの混合物 ($m=1$ から5) からなる群から選択されるものであり、ここでX及びYは、(1) 1以上のヘテロ原子を含有することができる、環式又は多環式環を形成する、又は(2) 縮合芳香族環又は(3) 独立して水素、アルキル又はアリール、又は(4) 別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合され得る、又は(5) ポリマー鎖又は骨格に結合され得る。

【0047】本発明のレジストにおける使用に適した別の種類のフォト酸発生剤には、米国特許第5,558,976号で開示されたもののようなジアソスルホニルPAGが含まれる。これらのフォト酸発生剤の代表的な例としては、次式のものが含まれる：

【0048】

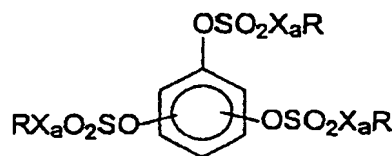
【化7】



【0049】ここで、 XaR は、好ましくは任意にハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又は $C_1 \sim C_8$ ハロアルキルで置換されたフェニルであり、 R' は、1から10の炭素原子を有する直鎖、分岐した又は環状アルキル基及び、Zは、スルホニル基又はカルボニル基である：

【0050】

【化8】



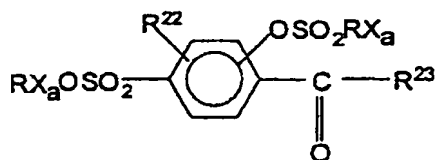
【0051】ここでRは、上で定義したとおりである；

13

及び次式

【0052】

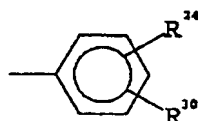
【化9】



【0053】ここで R^{22} は、水素、ヒドロキシル又は式 X 、 RSO_2O^- で表される基であり、ここで X 、 R は、上記の通りであり、及び R^{23} は、1から5の炭素原子を有する直鎖、又は分岐アルキル基又は次式で表される基：

【0054】

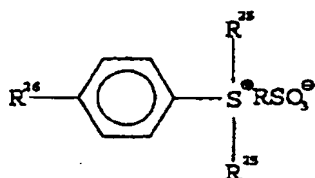
【化10】



【0055】ここで R^{24} 及び R^{30} は、独立して水素原子、ハロゲン原子、1～5の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル基、1～5の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルコキシ基又は次式によって表される基である。

【0056】

【化11】



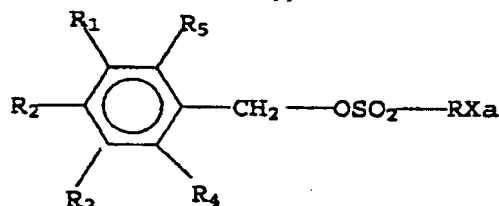
【0057】ここで R^{25} は、独立して1～4の炭素原子を有する直鎖又は分岐アルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアルアルキル基である；及び R^{26} は、水素原子、ハロゲン原子又は1～6の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルキル基である。

【0058】ニトロベンジルをベースとしたフォト酸発生剤は、また、本発明のレジストのPAG成分として採用されることができ、それらには公開されたEPO出願EP0717319A1号に開示されたものが含まれる。好ましいニトロベンジルをベースとした化合物としては、次式のものが挙げられる：

【0059】

【化12】

14

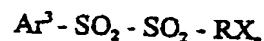


【0060】ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 のそれぞれは、個々に水素及び1～4の炭素原子を有する低級アルキル基からなる群より選択されるものであり； R_4 及び R_5 は、個々に CF_3 及び NO_2 からなる群から選択されるものであり、及び RX_a は、任意に置換された炭素環状アリール、特に2、3及び4の位置の置換基が水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選ばれ、環について5及び6の位置が CF_3 、 NO_2 及び SO_3R^- から選択されるフェニルのような任意に置換されたフェニルであり、ここで R^- は任意に置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル、またはそのような任意の置換基が $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 NO_2 又は CF_3 であることができるフェニルなどの任意に置換されたアリールである。

【0061】ジスルホン誘導体は、また、本発明のレジストにおいて使用される好適なフォト酸発生剤である。好適な化合物は、例えば公開されたヨーロッパ出願第0708368A1号に開示されたものである。斯かる物質は、次の式により表されることができ：

【0062】

【化13】



【0063】ここで、 RX_a は、好ましくは先に定義されたものであり、 Ar^3 は置換された又は非置換のアリール基を表す。アリール基の好ましい例としては、 $C_6 \sim C_{10}$ 単環式又は縮合環アリール基が挙げられる。アリール基についての置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲンが挙げられる。

【0064】ハロゲン化非イオン性、フォト酸発生化合物は、また、本発明のレジストの使用に好適であり、例えば、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン (DDT)；1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン；1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブromoシクロデカン；1, 10-ジブromodekan；1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロロエタン；4, 4-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール (Keltthane)；ヘキサクロロジメチルスルホン；2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン；o, o-ジエチル-o-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオネート；1, 2, 3, 4,

5, 6, -ヘキサクロロシクロヘキサン; N(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド; トリス[2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート; 2, 2-ビス[p-クロロフェニル]-1, 1-ジクロロエチレン; トリス[トリクロロメチル]s-トリアジン; 及びそれらの異性体、類縁体、同族体及び残留化合物がある。好適なフォト酸発生剤は、また、ヨーロッパ特許出願番号第0164248号及び第0232972号に開示される。

【0065】ここで、称されているように、用語「フォト酸発生剤化合物」は、当分野で認められている意味に従い使用され、フォト活性化化合物又はPAC(photoactive compound)、特に「慣用の」(化学的に増幅されていない)ポジ型レジストにおいて採用されていたジアゾナフトキノ化合物は含まない。当分野においてそれらが認識されているように、斯かる慣用のポジ型フォトレジストは、レジストコーティング層の露光及び非露光領域間の溶解度の相違を促進する、別個の樹脂または溶解阻害剤成分のデブロッキング反応を含まない。

【0066】本発明のフォトレジストは典型的に樹脂成分及び1以上のフォト酸発生剤化合物を含み、フォト酸発生剤化合物は、比較的高い濃度で存在する。好ましくは、フォト酸発生剤化合物は、レジスト組成物の全固形成分を基準にして少なくとも5重量パーセントの量で存在し、より典型的には、レジスト組成物の全固形成分を基準にして少なくとも約6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15重量パーセントの量で存在する。一般的には、レジスト組成物の全固形成分を基準にして約15、16、17、18、19又は20重量パーセントより大の量でフォト酸発生剤化合物を採用することは必要ではない。特に、フォト酸発生剤化合物が、全レジスト固形分の約8〜約10、11、12、13、14、又は15重量%、または全レジスト固形分の約11から15重量%の量で存在する場合に、良好なリトグラフィック結果が達成された。ここで、用語「全固形成分」は液体溶媒キャリアーを除く全てのレジスト成分を意味する。本発明のレジストの樹脂成分は、好適にはレジスト組成物にアルカリ水性現像性を付与する官能基を有する。例えば、ヒドロキシル又はカルボキシレート等の極性官能基を含む樹脂バインダーが好ましい。好ましくは、樹脂バインダーは、水性アルカリ溶液でレジストを現像可能にするに十分な量で、レジスト組成物に使用される。

【0067】フェノールをベースとした樹脂が、特に本発明のレジストに好適である。好ましいフェノール樹脂は、触媒の存在下で対応するモノマーのブロック重合、エマルジョン重合又は溶液重合によって形成され得るポリ(ビニルフェノール)である。ポリビニルフェノール樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、例えば、商業

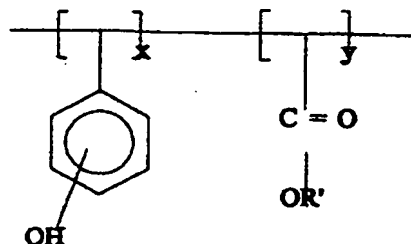
的に入手可能なクマリン又は置換クマリンの加水分解、得られた水酸化桂皮酸の引き続く脱炭酸により調製されることができる。有用なビニルフェノールは、また、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水、又は置換又は非置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応により生じる水酸化桂皮酸の脱炭酸により調製されることができる。斯かるポリビニルフェノールから調製された好ましいポリビニルフェノール樹脂は、約2,000から約60,000ダルトンの分子量範囲を有する。

【0068】追加の好適な樹脂には、ビスヒドロキシメチル化合物及びブロックノボラック樹脂から形成されたものが含まれる。米国特許第5,130,410号及び5,128,230号には、斯かる樹脂及びフォトレジスト組成物におけるその使用が開示される。追加的に、類似の又は異なる組成の2以上のバインダーが、フォトレジスト組成物のリトグラフィック特性の付加的制御を与えるため共にブレンドされ又は混合されることができる。例えば、樹脂のブレンドは、フォトスピード及び熱特性を調整し、現像液中のレジストの溶解挙動を制御するのに使用されることができる。詳述したように、好ましいのは化学増幅ポジ型レジストである。斯かるレジスト組成物の多くは、例えば、米国特許第4,968,581号;第4,883,740号;第4,810,613号及び第4,491,628号及びカナダ特許出願第2,001,384号において記載されたものであり、これらの全ては、化学増幅ポジ型レジストの製造、およびその使用に関する教示は、本明細書の一部として参照される。

【0069】本発明の好ましい化学増幅ポジ型レジストは、比較的高い濃度の1以上のフォト酸発生化合物、並びにフェノール及び非フェノール単位双方を含有するコポリマーを含む樹脂バインダーを含む。例えば、斯かるコポリマーの一つの好ましい基は、実質的に、本質的に又は完全にコポリマーの非フェノール単位についてのみ酸レイビル基を有し、特に、アルキルアクリレートフォト酸レイビル基、即ち、フェノールアルキルアクリレートコポリマーを有する。一つの特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位x及びyを有する:

【0070】

【化14】



【0071】ここでヒドロキシル基は、コポリマーの全体にわたりメタ又はパラの位置のいずれかにおいて存在し、 R^1 は、1から約18の炭素原子を有する置換又は非置換アルキルであり、より典型的には1から約6ないし8までの炭素原子を有する。第3級ブチルは、一般に好ましい R^1 基である。 R^1 基は、任意に、例えば、1以上のハロゲン（特に、F、Cl又はBr）、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル等で置換されることができる。単位x及びyはコポリマー中で規則的に交互に位置され又はポリマーを通してランダムに点在されることができる。斯かるコポリマーは、容易に形成されることができる。例えば、上記式の樹脂については、ビニルフェノール及びt-ブチルアクリレート等の置換又は非置換アルキルアクリレートを、公知技術としてのフリーラジカル条件下で縮合することができる。置換されたエステル部位、即ち、アクリレート単位の $R^1-O-C(=O)-$ 部位は、樹脂の酸レイビル基として役立ち、樹脂を含有するフォトレジストのコーティング層の露光に際しフォト酸により誘導された開裂を起こすであろう。好ましくは、コポリマーは、約1,500から約30,000の M_w を有し、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有するであろう。非フェノール樹脂、例えば、t-ブチルアクリレート又はt-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレート、及びビニルノルボルナニル又はシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物のコポリマーも、また、本発明の組成物の樹脂バインダーとして使用されることができる。斯かるコポリマーは、また、フリーラジカル重合又は公知の操作により調製されることができ、好適には約1,500から30,000までの M_w 及び約3以下の分子量分布を有するであろう。

【0072】本発明の化学増幅ポジ型レジストのための別の好ましい樹脂成分は、フェノール及び非芳香族環アルコール単位を有し、ここで少なくともコポリマーのヒドロキシ基の部分は、酸レイビル基と結合されている。好ましい酸レイビル部位は、式 $(CH_3)_3COC$

$(O)CH_2-$ のt-ブチルアセテート基を含むアセテート基、式 $(CH_3)_3CC(O)O-$ のt-ブチルオキシカルボニル(t-Boc)基のようなオキシカルボニル基；及びアセタール及びケタールである。斯かるコポリマーを含有する化学増幅ポジ型フォトレジストは、シタ等による米国特許第5,258,257号において開示されている。

【0073】本発明の化学増幅ポジ型フォトレジストに使用される酸レイビルデプロッキング基を有する他の好ましい樹脂は、シブレーカンパニーのヨーロッパ特許出願第0829766A2号（アセタール及びケタール樹脂）及びシブレーカンパニーのヨーロッパ特許出願EP0783136A2（1）スチレン；2）ヒドロキシスチレン及び3）酸レイビル基単位を含む、特にt-

ブチルアクリレート又はt-ブチルメタクリレート等のアルキルアクリレート酸レイビル基を含むターポリマー及び他のコポリマー）に開示されている。一般に、多様な酸レイビル基を有する樹脂、酸感受性エステル、カーボネート、エーテル、イミド等が好適であろう。ポリマー骨格と一体をなす酸レイビル基を有する樹脂もまた採用され得るけれども、フォト酸レイビル基は、より典型的にはポリマー骨格からペンダントしたものである。

【0074】実質的に又は完全に芳香族基を含まない好適なポリマーは、メチルアダマナチルアクリレート、メチルアダマニルメタクリレート及びエチルフェンチルアクリレート等；フォト酸レイビルアクリレート単位のようなアクリレート単位；ノルボルネン化合物又はエンドサイクリック炭素-炭素二重結合を有する他の脂環式化合物；の重合によって提供されることができるとような縮合非芳香族脂環式基、無水マレイン酸等の重合によって提供されるような無水物等を好適に含有する。

【0075】本発明の好ましいネガ型組成物は、酸への暴露により硬化し、架橋し又は固化する物質、および本発明の光活性成分の混合物を含む。

【0076】特に好ましいネガ型組成物は、フェノール樹脂のような樹脂、架橋剤成分及び本明細書で開示されるような、1以上の高い濃度でのフォト酸発生化合物を含む。斯かる組成物及びそれらの使用は、Thackeray等のヨーロッパ特許出願第0164248号及び0232972号及び米国特許第5,128,232号に開示されている。樹脂バインダー成分としての使用のための好適なフェノール樹脂には、上で検討したようなノボラック及びポリビニルフェノールが含まれる。好適な架橋剤には、アミンをベースとした物質が含まれ、メラミン、グリコールウリル類、ベンゾグアナミンをベースとした物質及び尿素ベース物質がある。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、一般に最も好ましい。斯かる架橋剤は、商業的に入手可能であり、例えば、サイメル300、301及び303の商品名でアメリカンシアナミド社から販売されているメラミン樹脂がある。グリコールウリル樹脂はサイメル1170、1171、1172の商品名でアメリカンシアナミド社から販売され、尿素をベースとした樹脂は、ビートル60、65及び80の商品名の下で販売され、ベンゾグアナミン樹脂は、サイメル1123及び1125の商品名で販売されている。

【0077】本発明のフォトレジストは、また、他の物質を含有してもよい。例えば、他の任意の添加剤としては、化学線及びコントラスト染料、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤等が挙げられる。斯かる任意の添加剤は、典型的にフォトレジスト組成物中で少量の濃度で存在するが、フィラーと染料は例外で、例えばレジスト乾燥成分の総重量当たり5から30重量パーセントの量などの比較的高い濃度で存在することができる。

【0078】本発明の好ましい任意の添加剤は、添加さ

れた塩基であり、特に水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAH)、特にTBAH乳酸塩又は酢酸塩のようなTBAH塩であり、それは現像されたレジストレリーフイメージの解像度を向上させることができる。添加塩基は、好適には比較的少量で、例えば、PAG成分に対して、約1から10重量パーセントで使用され、より典型的には1から約5重量パーセントである。他の好ましい塩基添加剤には、ピペリジニウムp-トルエンスルホネート及びジシクロヘキシルアンモニウムp-トルエンスルホネート等のアンモニウムスルホネート塩；トリプロピルアミン及びドデシルアミン等のアルキルアミン；ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等などのアリールアミンがある。

【0079】本発明のレジストの樹脂バインダー成分は、典型的には水性アルカリ溶液等で露光されたレジストコーティング層を現像可能にするに十分な量で使用される。より詳細には、レジンバインダーは、好ましくはレジストの全固形分当たり50から約95重量パーセントのレジストを含むであろう。

【0080】本発明のレジストは、フォトレジスト成分を好適な溶媒に溶解させることによりコーティング組成物として好適に調製されることができ、そのような溶媒には、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール；乳酸エチル又は乳酸メチル等の乳酸塩類、好ましくは乳酸エチル；プロピオネート類、特にメチルプロピオネート及びエチルプロピオネート；メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル；トルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素；又はメチルエチルケトン、シクロヘキサノン及び2-ヘプタノン等のケトンがある。典型的にフォトレジストの固形分は、フォトレジスト組成物の全重量の5及び35重量パーセントの間で変化する。

【0081】フォトレジストは、典型的にはスピンコーティング等により液体コーティング組成物として基体に塗布され、溶媒を除くため、例えば80℃から160℃に、好ましくはコーティング層が不粘着性になるまで加熱して乾燥され、活性化放射線でフォトマスクを通して露光され、任意にレジストコーティング層の露光及び非露光領域間の溶解度の相違を造り又は向上させるために任意に露光後ベークされ、それからレリーフイメージを形成するため、好ましくは水性アルカリ現像液で現像される。

【0082】本発明のレジストが塗布され、加工される基体としては、マイクロエレクトロニックウェーハ等のフォトレジストを含むプロセスで使用される如何なる基体も好適であり得る。例えば、基体は、珪素、二酸化珪素又はアルミニウム-アルミニウム酸化物マイクロエレクトロニックウェーハであり得る。ガリウム砒化物、セ

ラミック、石英又は銅基体も、また、採用されることができる。基体は、また、クロム、例えば、フォトマスク構築に採用されることができるとようなガラス基体上のクロムであり得る。本発明のレジストは、特にフォトマスク基体を加工するのに有用なものである。

【0083】液晶ディスプレイ及び他のフラットパネルディスプレイ用途に使用されうる基体、例えば、ガラス基体及びインジウム酸化スズ被覆基体等も好適に採用される。

10 【0084】液体コーティングレジスト組成物は、スピンニング、浸漬又はローラーコーティング等の標準的手段で塗布される。

【0085】露光エネルギーは、X線、電子ビーム、極U.V. (即ち、EUV)、イオンビーム放射線であり得る。EUVは、一般に10~20nmの波長を有するものとして認識される。X線露光は、約1nm又は約4から50オングストロームのものとして認識される。本発明のレジストは、好適には160nm未満又は約100nm未満の波長を有する放射線でイメージされる。

20 【0086】フォトマスクを通しての露光後、潜像パターンイメージを有するレジストは、好適に、例えば、約50℃以上の温度で、更に具体的には、100から160℃の温度において露光後ベークされる。酸硬化ネガ型レジストについては、現像に際して形成されるレリーフイメージを更に硬化させるために、現像後ベークが、もし望まれるのであれば、約100から150℃の温度で数分以上採用されることができ。現像及びいかなる現像後硬化の後で、現像によって露出した基体表面は、たとえば当分野公知の操作に従いフォトレジストのない基体領域を化学的にエッチング又はメッキして選択的に処理されることができ。好適なエッチング剤には、フッ化水素酸エッチング溶液および酸素プラズマ腐食液等のプラズマガスエッチが含まれる。

30 【0087】ここで言及した全ての文献は参照用にここで導入されている。次の非限定的実施例は、本発明の例示である。

【0088】実施例1~4：フォトレジスト調製及びリトグラフ加工

実施例1. 本発明のフォトレジストは、1) 65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、15モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；
2) ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び
3) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を、乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。
50

【0089】配合されたレジスト組成物は、HMDS 蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通してe-ビーム放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理されイメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。現像されたレリーフイメージは、100nm高密度ライン/スペースであった。これらの100nmラインはよく解像され、ラインエッジ粗さの全体的不存在を示した。

【0090】実施例2

本発明のフォトレジストは、1)65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、20モルパーセントのスチレン単位及び15モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。

【0091】配合されたレジスト組成物は、HMDS 蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通して約15nmの波長を有するEUV放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。

【0092】実施例3

本発明のフォトレジストは、1)65モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、15モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメ

チルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは、12.5重量パーセント固形分で配合される。

【0093】配合されたレジスト組成物は、HMDS 蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.4ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通して約15nmの波長を有するEUV放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージ化づけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。本発明のフォトレジストは、1)72モルパーセントの重合されたヒドロキシスチレン単位、8モルパーセントのスチレン単位及び20モルパーセントのt-ブチルアクリレート単位からなるターポリマー；2)ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネートのフォト酸発生剤；及び3)テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩を乳酸エチル溶媒中で混合して調製した。フォト酸発生剤は、ターポリマー、フォト酸発生剤及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩の総重量を基準にして8重量パーセントの量で存在した。レジストは5重量パーセント固形分で配合される。

【0094】配合されたレジスト組成物は、HMDS 蒸気で下塗りされたシリコンウェーハにスピンコートされ、90℃において60秒間真空ホットプレートを通してソフトベークされ、0.1ミクロン厚さのコーティング層を提供する。レジストコーティング層は、フォトマスクを通してe-ビーム放射線で露光される。露光されたコーティング層は、110℃で露光後ベークされる。被覆ウェーハは、それから0.26N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理され、イメージづけられたレジスト層を現像し、そしてレリーフイメージを提供する。

【0095】本発明の従前の記載は、単にそれらの例示であり、変形及び変更が、特許請求の範囲で記載のごとく本発明の精神又は範囲から逸脱することなく実施され得る。

フロントページの続き

(72)発明者 ロバート・エル・ブレナード
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01778
， ウェーランド， ウォーレス・ロード・15

(72)発明者 チャールズ・アール・スズマンダ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01581
， ウェストボロ， クロスマン・アベニュー
・ 4

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC05 AC06
AC07 AD03 BE00 BE04 BE07
BE08 BG00 FA03 FA12 FA17